

## **Verfahren zum Verkupfern oder Verbronzen eines Gegenstandes und flüssige Gemische hierfür**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum stromlosen Verkupfern oder Verbronzen eines Gegenstandes, insbesondere eines metallischen Gegenstandes, vor allem eines Gegenstandes aus einem Eisenwerkstoff, vor allem eines Eisendrahtes, Stahldrahtes oder eines Draht enthaltenden Aggregates wie z.B. eines Drahtgeflechtes, mit einem wässrigen, Kupfer gelöst enthaltenden Bad.

Das Verkupfern bzw. Verbronzen hat die Aufgabe, nicht nur die Oberflächen der zu beschichtenden Gegenstände durch die kupferhaltige Beschichtung vor Korrosion zu schützen, sondern auch eine möglichst gleichmäßige, glänzende und gut haftende Beschichtung auszubilden. Hierbei wird eine Haftfestigkeit beim Biegen z.B. eines Drahtes sowie ein Schichtgewicht etwa im Bereich von 0,8 bis 24 g/m<sup>2</sup>, insbesondere im Bereich von 1 bis 18 g/m<sup>2</sup>, angestrebt. Das Bad zum Verkupfern bzw. Verbronzen soll für die stromlose Metallisierung geeignet sein.

Bisher sind für diesen Zweck Verkupferungsbäder bekannt, bei denen das Bad mit einem pulverigen Kupfer-reichen Konzentrat, Wasser und Schwefelsäure angesetzt wird. Beispielsweise können sie neben Kupfersulfat Natriumchlorid, ein Magnesiumsalz, einen Glanzbildner und ggf. weitere Additive enthalten. Das Pulver bietet dabei eine Möglichkeit, vergleichsweise hohe Kupfergehalte im Konzentrat zu halten und somit vergleichsweise geringe Gewichte zu transportieren. Wasser und Schwefelsäure sind üblicherweise vor Ort verfügbar oder über kurze Entfernungen beschaffbar. Solche pulverigen Konzentrate haben oft einen Kupfergehalt im Bereich von 12 bis 22 Gew.-% Cu. Sie sind aufgrund des hohen Gehalts an Kupfersulfat sehr feuchteempfindlich, und ihre Qualität ist insbesondere von der Freiheit oder Art und Menge der Verunreinigungen bzw. der Zusätze abhängig. Aufgrund der Feuchteempfindlichkeit und der im Pulver aufgrund der Feuchtigkeit ablaufenden chemischen Reaktionen ist die Lagerfähigkeit der pulverigen Konzentrate oft begrenzt. Veränderungen zeigen sich anfangs durch eine Grünfärbung an und enden

**BESTÄTIGUNGSKOPIE**

später in Verbackungen. Das oft über Monate gelagerte pulverige Konzentrat wird vor dem Verkupfern vor Ort mit Wasser und Schwefelsäure angesetzt, und das Verkupferungsbad wird vielfach über Wochen bereitgehalten und bei Bedarf ergänzt. Das pulverige Konzentrat erfordert oft ein längeres Rühren oder Quirlen und ggf. ein  
5 Aufheizen auf leicht erhöhte Temperatur wie z.B. bis auf 60 °C. Da das Verkupferungsbad jedoch normalerweise in bei Bedarf beheizbaren Räumen vorgehalten und eingesetzt wird, besteht für das Bad normalerweise kein Bedarf bezüglich Gefrier- und Auftaustabilität. Außerdem steigen die Anforderungen an den industriellen Einsatz auch von Konzentraten und Bädern der Verkupferung  
10 kontinuierlich an.

Aufgrund der oft monatelangen Lagerung und dem teilweise längeren Transport von Konzentraten zum stromlosen Verkupfern und Verbronzen bestand der Bedarf, ein Konzentrat zu entwickeln, das möglichst mehrere Monate lagerfähig und in verschiedenen Klimaregionen problemlos transportierbar ist. Im Falle eines flüssigen  
15 Konzentrates ist eines zu entwickeln, das auch bezüglich Gefrier- und Auftaustabilität keine Probleme verursacht. Denn Kupfersulfatlösungen, die einmal eingefroren waren, bilden selbständig keine homogenen Lösungen mehr. Auch ein Zusatz von Gefrierschutzmitteln hilft nichts, da die Salze trotzdem ausfallen und einen Bodensatz bilden. Deswegen wird in der Praxis fast nur pulverig oder  
20 ausnahmsweise zweikomponentig mit Kupfersulfatlösung sowie mit einem getrennt gehaltenen flüssigen Gemisch aus Glanzbildner und anderen empfindlichen Flüssigkeiten gearbeitet. Bisher ist dem Anmelder kein flüssiges Konzentrat zum stromlosen Verkupfern oder Verbronzen bekannt, das alle oder nahezu alle Komponenten zum Verkupfern oder Verbronzen enthält.

25 Darüber hinaus bestand die Aufgabe, ein Konzentrat bzw. ein Verfahren zum stromlosen Verkupfern oder Verbronzen vorzuschlagen, das möglichst umweltfreundlich ist und darüber hinaus einen möglichst ungefährlichen pH-Wert aufweist. Diese sollten außerdem leicht, störungsfrei und effizient zum Verkupfern bzw. Verbronzen eingesetzt werden können. Das Konzentrat sollte einen möglichst  
30 hohen Kupfergehalt aufweisen. Das aus dem Konzentrat u.a. durch Verdünnen

hergestellte Bad soll stark glänzende, feste, gut haftende Kupferbeschichtungen ausbilden. Es wäre vorteilhaft, wenn dieses Konzentrat alle Komponenten zum stromlosen Verkupfern oder Verbronzen enthalten würde.

Es wurde festgestellt, daß ein wässriges, Kupfer-reiches Konzentrat, bei dem ein großer Teil des Kupfergehalts in komplexierter Form vorliegt, unterhalb des Gefrierpunktes als feste homogene Masse und beim Auftauen schnell wieder als homogenes wässriges Gemisch vorliegen kann, ohne daß hierzu gerührt oder gequirlt werden muß.

Die Aufgabe wird gelöst mit einem wässrigen, gefrier- und auftaustabilen Konzentrat, das mindestens eine wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Kupferverbindung und ggf. auch eine wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Zinnverbindung zur Verwendung im verdünnten Zustand als Bad zum stromlosen Verkupfern oder Verbronzen von Gegenständen, insbesondere von metallischen Gegenständen wie z.B. Eisen- oder Stahldrähten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es mindestens eine komplexierte wasserlösliche bzw. wasserdispergierte Kupferverbindung enthält.

Vorzugsweise sind alle im Konzentrat vorhandenen Verbindungen in Wasser gelöst bzw. dispergiert. Das Komplexmierungsmittel kann stöchiometrisch, im Unterschluß bzw. im Überschuß enthalten sein. Vorzugsweise enthält das Konzentrat ein basisches Kupfercarbonat bzw. die durch Komplexmierung mit einem Komplexbildner hieraus entstandene mindestens eine Verbindung. Aufgrund der Komplexmierung läßt sich ein hoher Kupfergehalt in der Lösung halten, ohne auszufallen.

Das Gemisch kann wiederholt bei tiefen Temperaturen bis mindestens hinab zu - 14 °C gefrieren und wieder auftauen, ohne daß die Qualität des Gemisches dadurch beeinträchtigt wird, insbesondere die Qualität des hieraus herstellbaren Verkupferungsbades. Dieses Gemisch dient üblicherweise als Konzentrat, das als flüssiges Produkt transportiert werden kann und durch Verdünnen und ggf. durch Zugabe einzelner Zusätze zu einem Verkupferungsbad eingestellt werden kann, bzw.

gleichzeitig als Ergänzungslösung, die zum Ergänzen des Kupfergehalts und der Gehalte der weiteren Komponenten eines solchen Bades, insbesondere eines Verkupferungsbades, verwendet werden kann.

Dieses Gemisch ist nach Kenntnis der Anmelderin das erste Produkt, das als nicht-pulveriges Cu-haltiges Konzentrat dauerhaftbar - mindestens ein Monat und ggf. sogar mehrere Jahre unter gewöhnlichen Bedingungen lagerbar ist und mindestens einen Kältestabilitätstest bei -14 °C von mindestens einer Woche Dauer problemlos übersteht. Es ist daher als erstes nicht-pulveriges Produkt nach Übersee transportierbar und dort problemlos einsetzbar, weil pulverige kupferreiche Konzentrate immer stark hygroskopisch sind und sich chemisch relativ schnell und merklich verändern. Bei einem Zinngehalt von mindestens 0,01 g/L Sn ist es alternativ zum Verbronzen geeignet. Der Zinngehalt beträgt bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-% der Summe aller Metalle bzw. Metallionen, die für die Legierungszusammensetzung der Bronze benötigt werden, insbesondere 1 bis 25 Gew.-% und vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% der eingesetzten Kupfermenge.

Das Bad ist vorteilhafterweise weitgehend oder gänzlich Halogenid-frei bzw. Anionen-frei, insbesondere Halogenide bzw. Anionen wie Chlorid oder/und Nitrat, jedoch können Halogenide bzw. Anionen auch aus anderen Bädern eingeschleppt werden.

Das erfindungsgemäße Konzentrat ist vorzugsweise frei oder weitgehend frei ist von Cyaniden, Diphosphaten, Phosphaten, Sulfamaten, Boraten, Bromiden, Fluoriden, Fluoroboraten oder/und Jodiden. Die weitgehende oder gänzliche Freiheit von diesen und ggf. auch weiteren Anionen ist bedeutsam, damit die Anionen nicht zur Ausfällung von Salzen bei der Abkühlung unter den Gefrierpunkt der wässrigen Lösung führen und dadurch die Gefrier- und Auftaustabilität beeinträchtigen. Denn nur in Anwesenheit von Anionen kann es zur Ausfällung von Kupfersulfathydrat kommen. Vorzugsweise werden diese Anionen und Schwermetalle außer Kupfer, ggf. außer Zinn und ggf. außer weiteren Legierungsbestandteilen der auszubildenden kupferreichen Beschichtung nicht absichtlich zugegeben. Vorzugsweise ist das

erfindungsgemäße Konzentrat bzw. Bad auch frei oder weitgehend frei von anderen Schwermetallen wie z.B. Cadmium, Gold, Kobalt, Mangan, Nickel, Silber oder/und weiteren Stahlveredlern, wobei Schwermetallgehalte, die aus dem zu beschichtenden metallischen Werkstoff herausgelöst werden, die aus den Rohstoffen stammen oder von anderen Bädern eingeschleppt werden, oft nicht vermieden werden können oder nicht vermieden werden. Für den Fall besonders hoher Anteile an komplexierten Verbindungen ist es bevorzugt, daß das Komplexierungsmittel bei der Vorbereitung des Konzentrats in etwa stöchiometrischem Verhältnis zu dem Gehalt an Kupfer und ggf. einschließlich Zinn oder sogar überstöchiometrisch (etwa in der Größenordnung von ca. 1 : 1) zugegeben wird, besonders bevorzugt im Bereich von (0,9 - 1,2) : 1, ganz besonders bevorzugt im Bereich von (0,96 - 1,10) : 1, vor allem im Bereich von (0,99 - 1,05) : 1.

Das erfindungsgemäße Konzentrat sollte mindestens 40 Gew.-% der enthaltenen Kupferverbindungen in komplexierter Form enthalten. Vorzugsweise sind es mindestens 50 Gew.-% der enthaltenen Kupferverbindungen, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, insbesondere mindestens 80 Gew.-%, ganz besonders mindestens 90 Gew.-%, vor allem mindestens 95 Gew.-%. Vorzugsweise sind die Kupfer- und ggf. auch Zinnverbindungen weitgehend oder gänzlich komplexiert. Auch andere Legierungsbestandteile können weitgehend oder gänzlich komplexiert. Daneben kann auch mindestens eine Zinnverbindung komplexiert vorhanden sein. Neben den Kupfer-Komplexverbindungen können ggf. vorzugsweise Kupfersulfathydrat oder/und ähnliche Kupfer- bzw. Zinnverbindungen enthalten sein.

Das Konzentrat kann mindestens eine Kupferverbindung enthalten, die zumindest teilweise mit einem Komplexbildner auf Basis von mindestens einer komplexierend wirkenden Mono-, Di-, Tri- oder/und Polyhydroxycarbonsäure, Phosphonsäure, Diphosphonsäure oder/und mindestens einem von deren Derivaten komplexiert ist. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Citronensäure, Gluconsäure, Milchsäure, Weinsäure, Phosphonsäure, Diphosphonsäure, hierzu chemisch verwandte Säuren oder/und um eines von deren Derivaten als Komplexbildner. Die Zugabe des

mindestens einen Komplexbildners kann u.a. als Säure, als Salz oder/und als organische Verbindung insbesondere von Alkalimetall, Erdalkalimetall oder/und Ammonium erfolgen. Die komplexierten Kupfer- bzw. Zinnverbindungen sind vorzugsweise Citrate, Gluconate, Lactate, Tartrate, Phosphonate, Diphosphonate  
5 oder/und deren Abkömmlinge bzw. hierzu chemisch verwandte Verbindungen.

Das Konzentrat ist vorzugsweise bis mindestens - 8 °C gefrier- und auftaustabil. Insbesondere ist es bis mindestens -14 °C, vorzugsweise bis mindestens -20 °C, besonders bevorzugt bis mindestens -25 °C gefrier- und auftaustabil. Gefrier- und Auftaustabilität im Sinne dieser Anmeldung bedeutet, daß das wässrige Gemisch  
10 wiederholt auf Temperaturen bis z.B. - 20 °C abgekühlt werden kann, z.B. bei den gewöhnlichen Lagerbedingungen wie im Freien im Winter, und nach dem Erwärmen auf Temperaturen deutlich über den Gefrierpunkt des wässrigen Gemisches sogar ohne Rühren oder Quirlen bzw. ohne längeres Warten, bis sich alles gelöst und vergleichmäßig hat, einsatzbereit ist. Im frischen Zustand ist das Bad dunkelblau,  
15 bei einem gewissen Eisengehalt grünlich und nach langem Einsatz aufgrund des gelösten Eisens u.U. braunschwarz. Im Falle von erhöhten Gehalten an komplexierten Verbindungen anstelle von Salzen in dem wässrigen Gemisch bildet sich kaum oder kein derartiger Bodensatz und kaum oder keine Differenzierung in Bereiche mit hohen und mit geringen Metallgehalten. Daher kann das aus dem  
20 Konzentrat durch Verdünnen hergestellte Bad auch gefrier- und auftaustabil sein, muß es aber nicht.

Das Konzentrat weist vorzugsweise einen Kupfergehalt im Bereich von 3 bis 200 g/L Cu auf, vorzugsweise von mindestens 15 g/L, besonders bevorzugt von mindestens 30 g/L, ganz besonders bevorzugt von mindestens 60 g/L bzw. vorzugsweise von  
25 höchstens 160 g/L, besonders bevorzugt von höchstens 130 g/L, ganz besonders bevorzugt von höchstens 110 g/L.

Grundsätzlich kann ein pH-Wert in einem weiten pH-Wertebereich gewählt werden. Vorteilhafterweise wird das Konzentrat auf einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 11 eingestellt. Vorzugsweise weist das Konzentrat einen pH-Wert im Bereich von 5 bis

10 auf, besonders bevorzugt im Bereich von 6 bis 9, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 7 bis 8. Die Einstellung kann u.a. mit mindestens einer Base wie z.B. NaOH, KOH und  $\text{NH}_4\text{OH}$  oder/und mit mindestens einem Amin erfolgen. Falls das Konzentrat einen pH-Wert von etwa 7 hat, kann es als hautfreundlich bezeichnet  
5 werden.

Das Konzentrat enthält vorteilhafterweise mindestens eine Kupferverbindung, die zumindest teilweise mit einem Komplexierungsmittel auf Basis von mindestens einer Mono-, Di-, Tri- oder/und Polyhydroxycarbonsäure, Phosphonsäure, Diphosphonsäure bzw. hierzu chemisch verwandten Verbindung oder/und  
10 mindestens einem von deren Derivaten komplexiert ist.

Die Aufgabe wird auch gelöst mit einem wässrigen Bad, das mindestens eine wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Kupferverbindung und ggf. auch eine wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Zinnverbindung zum stromlosen  
15 Verkupfern oder Verbronzen von Gegenständen, insbesondere von metallischen Gegenständen wie z.B. eisenhaltigen Drähten sowie mindestens eine komplexierte Kupferverbindung und mindestens einen Glanzbildner enthält und das auf einen pH-Wert kleiner als 2,5 eingestellt ist.

Vorzugsweise sind alle im Bad vorhandenen Verbindungen in Wasser gelöst bzw.  
20 dispergiert. Ein Zusatz von Zinn und ggf. meist geringen Anteilen an anderen Legierungsbestandteilen kann vorteilhafterweise in Form wasserlöslicher bzw. wasserdispergierter Verbindungen wie Zinnhydroxid, Zinncarbonat oder/und mindestens einer Zinn-organischen Verbindung wie z.B. mindestens einem Zinnalkoholat bzw. analogen Verbindungen der ggf. vorhandenen weiteren  
25 Legierungsbestandteile bei der Vorbereitung des Bades, also ausgehend vom Konzentrat, zugegeben werden. Der Zinnzusatz des Bades kann insbesondere im Bereich von 0,03 bis 8 g/L Sn liegen. Das erfindungsgemäße Konzentrat bzw. Bad ist vorzugsweise frei oder weitgehend frei von Cyaniden, Diphosphaten, Phosphaten,

Sulfamaten, Boraten, Bromiden, Fluoriden, Fluoroboraten oder/und Jodiden. Das Bad kann jedoch Halogenid enthalten, insbesondere eingeschleppt aus den zuvor liegenden Beizbädern. Vorzugsweise werden diese Anionen und Schwermetalle außer Kupfer, Zinn und ggf. weiteren Legierungsbestandteilen der auszubildenden kupferreichen Beschichtung nicht absichtlich zugegeben. Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Konzentrat bzw. Bad auch frei oder weitgehend frei von anderen Schwermetallen wie z.B. Cadmium, Gold, Kobalt, Mangan, Nickel, Silber oder/und weiteren Stahlveredlern, wobei Schwermetallgehalte, die aus dem zu beschichtenden metallischen Werkstoff herausgelöst werden, die aus den Rohstoffen stammen oder von anderen Bädern eingeschleppt werden, oft nicht vermieden werden können oder nicht ausreichend vermieden werden.

In dem wässrigen Bad können mindestens 40 Gew.-% der enthaltenen Kupferverbindungen komplexiert sein, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, insbesondere mindestens 80 Gew.-%, ganz besonders mindestens 90 Gew.-%, vor allem mindestens 95 Gew.-%. Daneben kann auch mindestens eine Zinnverbindung komplexiert sein. Neben den Kupfer-Komplexverbindungen können beispielsweise Kupfersulfathydrat, Kupferchlorid oder/und ähnliche Kupfer- bzw. Zinnverbindungen enthalten sein. Vorzugsweise enthält das Bad ein basisches Kupfercarbonat bzw. die durch Komplexierung hieraus entstandene mindestens eine Verbindung.

Das Bad kann vorteilhafterweise einen Kupfergehalt im Bereich von 0,05 bis 120 g/L aufweisen. Vorzugsweise beträgt der Kupfergehalt des Bades mindestens 0,1 g/L, besonders bevorzugt mindestens 0,2 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,4 g/L bzw. vorzugsweise höchstens 100 g/L, besonders bevorzugt höchstens 70 g/L, ganz besonders bevorzugt höchstens 45 g/L. Für die Verkupferung von Drähten eignen sich vor allem Kupfergehalte des Bades im Bereich von 0,5 bis 35 g/L Cu sowohl für Durchlaufverfahren, als auch für Tauchverfahren, insbesondere etwa 22 - 25 g/L.



Das Bad kann einen gelösten Eisengehalt bis zu mindestens 90 oder sogar bis zu mindestens 110 g/L  $\text{Fe}^{2+}$  aufweisen und dennoch grundsätzlich arbeitsfähig sein. Es kann u.U. sogar bei einem noch höheren gelösten Eisengehalt gearbeitet werden.

Das Bad kann mindestens eine Kupferverbindung enthalten, die zumindest teilweise mit einem Komplexbildner auf Basis von mindestens einer komplexierend wirkenden Mono-, Di-, Tri- oder/und Polyhydroxycarbonsäure, Phosphonsäure, Diphosphonsäure oder/und mindestens einem von deren Derivaten komplexiert ist. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um solche mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere um Citronensäure, Gluconsäure, Milchsäure, Weinsäure, Phosphonsäure, Diphosphonsäure oder/und um eines von deren Derivaten als Komplexbildner, insbesondere um mindestens ein Alkali-, Ammonium- bzw. Erdalkalicitrat, Alkali-, Ammonium- bzw. Erdalkaligluconat, Alkali-, Ammonium- bzw. Erdalkalilactat oder/und Alkali-, Ammonium- bzw. Erdalkalitartrat bzw. analoge Phosphonate oder/und Diphosphonate. Die Zugabe des mindestens einen Komplexbildners kann u.a. als Säure, als Salz oder/und als organische Verbindung von Alkalimetall, Erdalkalimetall oder/und Ammonium erfolgen. Ein Teil des im Bad aufgenommenen Eisengehalts wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls komplexiert. Die komplexierten Kupfer-, Zinn- bzw. Eisenverbindungen sind vorzugsweise Citrate, Gluconate, Lactate, Tartrate, Phosphonate, Diphosphonate oder/und deren Abkömmlinge. Nach den gewonnenen Erfahrungen schadet eine Überdosierung des Komplexbildners und des Glanzbildners nicht.

Das Bad kann einen Gehalt an reagiertem bzw. nicht-reagiertem Komplexbildner im Bereich von 0,1 bis 400 g/L aufweisen, zusammen berechnet als nicht-reagierter Komplexbildner. Vorzugsweise beträgt sein Gehalt mindestens 1 g/L, besonders bevorzugt mindestens 2 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 4 g/L bzw. vorzugsweise höchstens 150 g/L, besonders bevorzugt höchstens 100 g/L, ganz besonders bevorzugt höchstens 60 g/L.

Das Bad kann einen Gehalt von mindestens einem Glanzbildner aufweisen, insbesondere einen Glanzbildner mit einem Gehalt an Amid, Amin, Imid, Imin,

polymerem Aminoalkohol, Polyamid, Polyamin, Polyimid, Polyimidazolin oder/und Polyimin. Vorteilhafterweise wird ein Glanzbildner ausgewählt, der in einem pH-Wertebereich von 4 bis 11 stabil ist und gut funktioniert. Vorzugsweise enthält der Glanzbildner mindestens eine Verbindung auf Basis von Dimethylamin, 5 Hexamethylen-Amin, Propylamin bzw. entsprechendem Imin, Amid bzw. Imid oder/und Oxiran, besonders bevorzugt polymere Verbindungen auf dieser Basis, vor allem polymere Verbindungen auf Basis von Amin mit Epichlorhydrin, insbesondere solche mit Propyl- oder/und Tetraminen, ganz besonders bevorzugt polymere Verbindungen auf Basis von Dimethylaminopropylamin oder/und 10 Hexamethylentetramin mit Epichlorhydrin.

Das Bad kann einen Gehalt an mindestens einem Glanzbildner im Bereich von 0,05 bis 20 g/L aufweisen. Vorzugsweise beträgt sein Gehalt mindestens 0,2 g/L, besonders bevorzugt mindestens 0,5 g/L, ganz besonders bevorzugt mindestens 1 g/L bzw. vorzugsweise höchstens 12 g/L, besonders bevorzugt höchstens 8 g/L, 15 ganz besonders bevorzugt höchstens 4 g/L.

Das Bad kann außerdem einen Gehalt von mindestens einem Beizmittel aufweisen, insbesondere mindestens ein Halogenid eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder/und von Ammonium oder/und mindestens eine Säure, insbesondere mindestens eine Mineralsäure. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Alkalichlorid, 20 Alkalibromid bzw. Alkalifluorid wie z.B. KCl, NaCl, NaBr, NaF oder/und um mindestens eine Säure wie z.B. Salzsäure oder/und Flußsäure. Vorzugsweise wird Beizmittel in einer solchen, meist geringen Menge zugesetzt, daß eine schwache zusätzliche Beizwirkung wirksam wird, die das Herauslösen der unedleren Metallionen aus der Oberfläche erleichtert. Es ist keineswegs erforderlich, 25 mindestens ein Beizmittel zuzusetzen, sondern sein Einsatz ist dann ratsam, wenn die Oberflächen besonders passiv sind und auch einer Schwefelsäure-Beizung kaum zugänglich sind.

Das Bad kann auf einen pH-Wert im Bereich kleiner 2,5 eingestellt sein. Vorzugsweise weist das Bad einen pH-Wert im Bereich bis 2,0 auf, besonders

bevorzugt einen Bereich um 1,0 oder von höchstens 1,0. Die Einstellung kann vorteilhafterweise u.a. mit Säuren wie z.B. Schwefelsäure oder/und anderen Schwefel enthaltenden Säuren erfolgen.

Das Bad kann mindestens einen schmierenden Zusatzstoff enthalten, der  
5 wasserlöslich oder/und wasserdispergierbar ist, oder/und beim Verkupfern oder Verbronzen mindestens einen schmierenden Zusatzstoff auszuscheiden gestattet. Der schmierende Zusatzstoff soll z.B. bei der Drahtfertigung das Reibungsverhalten verbessern und die schneidende Wirkung des Drahtes z.B. an Elementen aus Kunststoff verringern; er kann ein typischer Schmierstoff sein, kann aber auch z.B.  
10 jeweils mindestens ein hochmolekulares Polyglykol, ein Ester, ein höhermolekulares Tensid, eine höhermolekulare Fettsäure oder eines deren Derivate sein wie z.B. mindestens ein Fettsäureester, insbesondere mindestens ein Fettsäurepolyglykolester oder/und Fettsäurepolyglykolether.

Das Bad kann mindestens bis - 8 °C gefrier- und auftaustabil sein. Vorzugsweise ist  
15 es bis mindestens - 14 °C, besonders bevorzugt bis mindestens - 20 °C, ganz besonders bevorzugt bis mindestens - 25 °C gefrier- und auftaustabil. Die Gefrier- und Auftaustabilität ist für das Bad, das üblicherweise in beheizbaren Räumen eingesetzt wird, nicht erforderlich. Auch beim Bad hängt die Gefrier- und Auftaustabilität vorwiegend von der weitgehenden oder gänzlichen Freiheit von  
20 Anionen außer Sulfat ab.

Das Bad ist grundsätzlich aus dem erfindungsgemäßen Konzentrat herstellbar durch Verdünnen mit Wasser und ggf. unter Zusatz von jeweils mindestens einer Säure, einem Salz, einem Glanzbildner, einem Beizmittel oder/und einem weiteren Additiv.

25 Die Aufgabe wird ferner gelöst mit einem Verfahren zum stromlosen Verkupfern oder Verbronzen eines Gegenstandes, insbesondere eines metallischen Gegenstandes, mit einem erfindungsgemäßen wässrigen Bad, das aus einem erfindungsgemäßen

Konzentrat durch Zusetzen von Wasser und bei Bedarf von jeweils mindestens einer Säure, einem Salz, einem Glanzbildner, einem Beizmittel oder/und einem weiteren Additiv in das einsatzbereite wässrige Bad zum Verkupfern oder Verbronzen verdünnt und umgestaltet wird.

- 5 Die Verdünnung des Konzentrates zum Bad erfolgt vorzugsweise um Verdünnungsfaktoren im Bereich von 2 bis 50, besonders bevorzugt im Bereich von 4 bis 30, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 6 bis 20. Hierbei kann der pH-Wert des Bades auf Werte um oder unter 1,0 eingestellt und in diesem Wertebereich gehalten werden. Bei der Verkupferung von Stahldrähten ist bisher eine
- 10 Behandlungszeit zum Verkupfern im Tauchen von 30 bis 180 s üblich. Vorzugsweise wird der zu metallisierende Gegenstand beim Tauchen über eine Zeit von 0,1 bis 8 Minuten und beim Durchlaufmetallisieren über eine Zeit von 0,1 bis 30 Sekunden mit der Badflüssigkeit in Kontakt gebracht wird. Insbesondere wird bei einer Badtemperatur im Bereich von 5 bis 80 °C metallisiert, vorzugsweise im Bereich von
- 15 10 bis 70 °C, beim Tauchen insbesondere im Bereich von 15 bis 60 °C, beim Durchlaufmetallisieren insbesondere im Bereich von 20 bis 65 °C, vor allem im Bereich von Raumtemperatur bis 45 °C. Hierbei kann eine Beschichtung mit einem Kupfergehalt von 0,1 bis 40 g/m<sup>2</sup> aufgebracht werden. Bei der Verkupferung von Drähten werden vor allem Kupfermengen im Bereich von 0,5 bis 4 g/m<sup>2</sup> Cu im
- 20 Durchlaufverfahren und im Bereich von 1 bis 20 g/m<sup>2</sup> Cu im Tauchverfahren abgeschieden. Die Schichtdicken der Kupferbeschichtung betragen meistens bis zu 5 µm. Erstaunlicherweise kann dabei oft noch bei einem gelösten Eisengehalt des Bades von bis zu 90 oder sogar von bis zu 110 g/L Fe<sup>2+</sup> metallisiert werden.

- Vor der Kontaktierung mit dem Badflüssigkeit kann der zu metallisierende ggf.
- 25 metallische Gegenstand erst in einem stromlosen oder/und elektrolytischen Verfahren alkalisch gereinigt oder/und sauer gebeizt werden und ggf. danach noch mit Wasser gespült werden. Nach dem stromlosen Verkupfern oder Verbronzen kann der metallisierte Gegenstand anschließend gespült, ggf. getrocknet, ggf. mit einem Passivierungsmittel behandelt und ggf. erneut gespült werden, ggf. geglüht und bei
- 30 Drähten ggf. noch mindestens einmal gezogen werden.

Üblicherweise verkraften Verkupferungstauchbäder nur einen Eisengehalt von bestenfalls 80 g/L, insbesondere oft nur von bis zu 60 g/L oder sogar noch weniger, wobei das Bad beim Erreichen der Arbeitsgrenze, die bei Durchlaufanlagen meistens schon im Bereich von 15 bis 30 g/L  $\text{Fe}^{2+}$  und bei Tauchanlagen u.U. erst bei 60 bis  
5 80 g/L  $\text{Fe}^{2+}$  (immer als gelöster Anteil) liegt, gewechselt werden muß, weil die abgeschiedene Kupfermenge je Zeiteinheit mit dem Eisengehalt des Bades immer weiter sinkt. Zumindest ein Teil des Bades muß dann verworfen werden. Wegen dieser niedrigen Arbeitsgrenze, die aufgrund des Lösens des Eisens beim Anbeizen des zu beschichtenden metallischen Gegenstandes, meistens Stahl, schnell erreicht  
10 wird, sind die Badvolumina oft klein. Allerdings treten bei konventionellen Verkupferungsbädern bereits erste Beeinträchtigungen, die zu einer ersten Absenkung des Schichtgewichts pro Zeiteinheit (= Abscheidungsrate) und der Haftung der Kupfer-reichen Schicht auf dem metallischen Untergrund führen, teilweise ab gelösten Eisengehalten von 5 g/L  $\text{Fe}^{2+}$  auf. Außerdem ist es für eine  
15 gute und starke Kupferabscheidung notwendig, daß der zu metallisierende Gegenstand gut gereinigt ist, insbesondere von organischer Verschmutzung.

Es scheint hier das erste Mal gelungen zu sein, die Arbeitsgrenze des Tauchbades auf einen Bereich von mindestens 90 g/L  $\text{Fe}^{2+}$  oder sogar von mindestens 110 g/L  $\text{Fe}^{2+}$  hochzusetzen. Möglicherweise verkraftet das Tauchbad teilweise sogar einen  
20 noch höheren gelösten Eisengehalt.

Weiterhin scheint es das erste Mal gelungen zu sein, den Kupfergehalt eines Konzentrates oder Bades zum stromlosen Verkupfern oder Verbronzen auf Konzentrationen von weit mehr als 25 g/L Cu zu bringen und etwa in dieser Größenordnung zu halten. Mit der höheren Kupferkonzentration des Bades ist es  
25 auch möglich, eine höhere Abscheidungsrate einzustellen und in kürzerer Zeit eine hohes Schichtgewicht zu erzeugen.

Schließlich scheint es das erste Mal gelungen zu sein, ein dauerhaft lagerstabiles und zusätzlich auch noch gefrier- und auftaustabiles Konzentrat bzw. Bad zum stromlosen Verkupfern oder Verbronzen zu entwickeln.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß das erfindungsgemäße Bad seine Arbeitsfähigkeit beim Verkupfern nicht beim Erreichen von Eisengehalten im Bereich von etwa 15 bis 30 g/L  $\text{Fe}^{2+}$  bezogen auf gelöste Eisengehalte verliert, wie es bei den Verfahren zur stromlosen Verkupferung heute üblich ist, sondern bis zu Gehalten von  
5 etwa 90 bis 110 g/L  $\text{Fe}^{2+}$  funktionsfähig blieb. Nicht nur die Kupfer-Abscheidungsrate, sondern auch Haftfestigkeit und Glanz der Beschichtung blieben bis zu dieser hohen Arbeitsgrenze von sehr guter Qualität. Da die Abscheidung des Kupfers aufgrund der Spannungsreihe unter der Auflösung eines weniger edlen Metalls wie Eisen erfolgt, reichert sich das Bad schnell mit Eisenionen an. Hierbei kommt es bei dem geringen  
10 pH-Wert von weit weniger als 2,5 nicht zu Eisenausfällungen. Wird der im Bad gelöste Eisengehalt höher, ist die Spannungsdifferenz im Bad entsprechend der Nernst'schen Gleichung nicht mehr ausreichend hoch, um die Abscheidung des edleren Metalls zu bewirken. Mit steigendem Eisengehalt im Bad sinken die Kupfer-Abscheidungsrate, die Haftfestigkeit der Kupfer-Beschichtung und der Glanz der  
15 Beschichtung. Offensichtlich wird durch die Art der Komplexierung, insbesondere bei Verwendung von Citrat, der negative Einfluß des Eisengehalts in weitem Umfang aufgehoben. Bei der Zementation des Kupfers wird der Komplexbildner wieder frei und kann offensichtlich die freigesetzten  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen komplexieren. Die Kupferkonzentration scheint entsprechend der Nernst'schen Gleichung im Verhältnis  
20 zur Eisenkonzentration aufgrund der Komplexierung bei höheren Werten zu liegen. Dadurch könnte die kathodische Teilreaktion zu edleren Werten hin verschoben sein und eine Erhöhung der schnelleren Verkupferung und höhere Schichtgewichte bewirken. Möglicherweise ist auch der Kupfer-Citrat-Komplex weniger stabil als der entsprechende Eisen-Citrat-Komplex.

25 Aufgrund der höheren Eisenaufnahme des Bades kann das Bad um ein Vielfaches länger ohne Unterbrechung eingesetzt werden, bevor der hohe Eisengehalt durch Verwerfen von wenigstens einem Teil des Bades beseitigt wird. Der Badinhalt kann dann durch Zusetzen weiteren Konzentrats, das alle Komponenten enthält, ergänzt werden. Als Ergänzungslösung dient vorteilhafterweise nur das Konzentrat.

Überraschenderweise wurde beobachtet, daß die Haftfestigkeit der kupferreichen Beschichtung auf dem Untergrund bei einem starken Anstieg des Schichtgewichts der kupferreichen Beschichtung nicht wie gewöhnlich stark absinkt. Denn das Absinken des Schichtgewichts z.B. von Werten um etwa  $2 \text{ g/m}^2$  auf etwa die Hälfte oder ein Viertel dieser Werte ist gerade beim Verkupfern von Drähten normalerweise nicht vermeidbar.

Außerdem wurde festgestellt, daß eine gewisse Menge Glanzbildner im Bad nötig ist. Eine Überdosierung bringt jedoch neben zusätzlichen Kosten keine Nachteile.

Das erfindungsgemäße Konzentrat ist gut transportierbar, über mindestens 6 Monate lagerfähig und für den Transport und die Lagerzeit ausreichend gefrier- und auftaustabil.

Das flüssige Konzentrat hat die Vorteile, daß es im Vergleich zu einem festen Konzentrat 1. keine Probleme oder Aufwendungen mit der Auflösung von Aggregaten der Kupferverbindungen wie z.B. Kupfersulfat (Verklumpungen) gibt, die aufgrund des hygroskopischen Verhaltens des Pulvers zusammenbackten und kaum problemlos automatisiert zudosiert werden können, 2. kein Halogenid enthalten muß und daher eher einen neutralen oder leicht alkalischen, hautfreundlichen pH-Wert aufweisen kann, 3. keine schnellen unkontrollierten Nebenreaktionen aufgrund des fehlenden hygroskopischen Verhaltens der Kupferverbindung und von Zusätzen wie Kochsalz auftreten, 4. ein Konzentrationsausgleich über die Länge des Behandlungsbades ausreichend schnell sichergestellt ist, da das im Bad verbrauchte Kupfer dem Bad im wesentlichen kontinuierlich über das Konzentrat zudosiert werden muß, 5. es bei der Dosierung keine Probleme gibt und es kein Aufwand ist, da nur ein Behälter, eine Schlauchverbindung und eine Pumpe benötigt wird, 6. keine Aufwendungen für den Transport stark saurer Produkte nötig sind, 7. ist einkomponentig und kann 8. bei Bedarf bereits alle Substanzen für das Verkupfern bzw. Verbronzen enthalten. Eine Lieferung des flüssigen Konzentrats in andere Erdteile kann daher anders als bei pulverförmigen Konzentraten jetzt empfohlen werden.

Das erfindungsgemäße Bad bzw. das erfindungsgemäße Metallisierungsverfahren ist insbesondere für das stromlose Verkupfern bzw. Verbronzen von Drähten oder Drähte enthaltenden Aggregaten geeignet. Es kann hervorragend für die Metallisierung von allen Arten Drähten wie z.B. Reifeneinlegedraht, Büroklammerndraht, Elektroden, Matrazenfederndraht, Schweißdraht, dekorierte Drahtapplikationen usw. eingesetzt werden. Die Metallisierung kann aber auch als Umformhilfe bzw. Trennmittel z.B. beim Fließpressen wie bei Butzen aus Stahl und für viele weitere Zwecke verwendet werden. Derartige Butzen lassen sich im verkupferten Zustand bei 300 bis 350 °C beim Fließpressen gut verformen.

#### 10 Beispiele und Vergleichsbeispiele:

Es wurde ein Ausgangsbad angesetzt auf der Basis von Wasser, wasserfreier Citronensäure (Komplexierungsmittel), Natronlauge, Schwefelsäure und Kupferhydroxycarbonat (= basisches Kupfercarbonat),  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , das umgerechnet 31,3 g/L Natriumcitrat, 55 g/L Schwefelsäure 96 % und 9,98 g/L Kupfer enthielt (Vergleichsbeispiel 1). Diese Zusammensetzung enthielt noch keinen Glanzbildner. Hierbei wurde Stadtwasser eingesetzt. Der pH-Wert betrug vor der Schwefelsäurezugabe ziemlich genau 7, eingestellt mit der Natronlauge-Zugabemenge. Schwefelsäure wurde zuletzt zugegeben, so daß der pH-Wert danach etwa 1,2 betrug. Diesem Bad wurde bei Bedarf mindestens ein flüssiger oder fester Zusatz beigemischt, als Glanzbildner für alle erfindungsgemäßen Beispiele einer auf Basis eines polymeren Umsetzungsproduktes von Dimethylaminopropylamin und Epichlorhydrin (Beispiele 2 ff und Vergleichsbeispiele).

In diese Bäder wurden Walzdrähte mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,65 Gew.-% und von 5,5 mm Durchmesser z.B. bei 30 °C über 2 Minuten eingetaucht (Tabelle 1). Die Tauchzeit rechnet sich hierbei von Eintauchbeginn bis zum Herausholen aus dem Bad. Darüber hinaus wurde die Verkupferung über das Kupfer-Schichtgewicht jeweils beim Tauchen und parallel hierzu in einer Durchlaufanlage bezüglich der Abhängigkeit von Zeit und Temperatur mit einer Badzusammensetzung nach Beispiel



10 studiert. Danach wurde das Kupfer-Schichtgewicht in Abhängigkeit vom gelösten Eisen-II-Ionen-Gehalt - simuliert in einem Tauchbad bei 30 °C bzw. für eine Durchlaufanlage bei 50 °C - mit einer Badzusammensetzung nach Beispiel 10 ermittelt. Die Ergebnisse werden in den Tabellen 1 bis 3 zusammengefaßt.

5 Vergleichsbeispiele 1 bis 5 und erfindungsgemäße Beispiele 1 bis 10:

Dem oben genannten Ausgangsbad wurden die in Tabelle 1 genannten Zusätze zugegeben. In dieses Bad wurden die Walzdrähte unter den genannten Standardbedingungen getaucht. Die ermittelten Eigenschaften werden in Tabelle 1 wiedergegeben.

10 Tabelle 1: Zusammensetzung und Eigenschaften der verschiedenen Bäder ergänzend zu den Angaben im Vergleichsbeispiel 1 und Eigenschaften der verkupferten Drähte; Zusätze in g/L, wenn nicht anders angegeben.

|                   | VB 1  | VB 2  | VB 3  | VB 4  | VB 5  | B 1  | B 2  | B 3  | B 4  |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| Glanzbildner      | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0,01 | 0,1  | 1    | 15   |
| NaCl              | 0     | 5     | 0     | 0     | 0     | 5    | 5    | 5    | 5    |
| NaBr              | 0     | 0     | 5     | 0     | 0     | 0    | 0    | 0    | 0    |
| HCl 37 %          | 0     | 0     | 0     | 2 ml  | 0     | 0    | 0    | 0    | 0    |
| MgSO <sub>4</sub> | 0     | 0     | 0     | 0     | 2     | 0    | 0    | 0    | 0    |
| Haftfestigkeit    | -     | -     | -     | -     | -     | +    | ++   | ++   | ++   |
| Glanzgrad         | matt  | matt  | matt  | matt  | matt  | +    | ++   | ++   | ++   |
| Homogenität       | inhom | inhom | inhom | inhom | inhom | +    | ++   | ++   | ++   |
| Farbe             | d'br  | d'br  | d'br  | d'br  | d'br  | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f |
| Schicht           | *     | *     | *     | *     | *     | +    | ++   | ++   | ++   |

|  | B 5 | B 6 | B 7 | B 8 | B 9 | B 10 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|------|
|--|-----|-----|-----|-----|-----|------|

|                   |      |      |      |      |      |      |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|
| Glanzbildner      | 0,1  | 0,1  | 0,1  | 0,1  | 0,1  | 0,1  |
| NaCl              | 1    | 0    | 0    | 0    | 1    | 0    |
| NaBr              | 0    | 5    | 0    | 0    | 1    | 0    |
| HCl 37 %          | 0    | 0    | 2 ml | 0    | 0    | 0    |
| MgSO <sub>4</sub> | 0    | 0    | 0    | 2    | 2    | 0    |
| Haftfestigkeit    | ++   | +    | ++   | +    | ++   | ++   |
| Glanzgrad         | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |
| Homogenität       | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |
| Farbe             | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f |
| Schicht           | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |

Bei allen Vergleichsbeispielen war die Haftfestigkeit sehr gering, da die Kupferauflage schon mit einem feuchten Leinentuch abwischbar war. Der Grad der Inhomogenität bzw. Homogenität wird u.a. durch die Zahl der Sternchen angedeutet.

5 "inhom" kennzeichnet dabei eine inhomogene Verkupferung. "\*" bedeutet eine nicht-geschlossene Beschichtung. Die Farbe der Kupferauflage war bei den Vergleichsbeispielen dunkelbraun (d'br) statt typisch kupferfarben (Cu-f).

Erstaunlicherweise hatte selbst ein vergleichsweise sehr hoher Bromidgehalt keinen störenden Einfluß. Die erzeugten erfindungsgemäßen Kupferbeschichtungen waren  
 10 alle glatt, geschlossen, gut glänzend, typisch kupferfarben und gut haftend. Allerdings zeigte sich bei dieser Versuchsserie, daß die Haftfestigkeit der Kupferauflage, die in Anwesenheit von Chloridionen erzeugt wurde, noch geringfügig besser war als ohne Chloridgehalt.

Tabelle 2: Verkupferungsverhalten je nach Temperatur und Zeit bei einem Bad auf  
 15 Basis von Beispiel 10 und Eigenschaften der verkupferten Drähte. SG = Schichtgewicht der Kupferauflage. Beispiele 11 - 24 zum Tauchen und Beispiele 25 - 36 zum Durchlaufverfahren.

| Beispiel               | B 11 | B 12 | B 13 | B 14 | B 15 | B 16 | B 17 | B 18 | B 19 | B 20 | B 21 |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Temp. in °C            | 30   | 30   | 30   | 30   | 40   | 40   | 40   | 50   | 50   | 50   | 50   |
| Zeit in min            | 2    | 5    | 10   | 15   | 2    | 5    | 10   | 1    | 2    | 5    | 10   |
| SG in g/m <sup>2</sup> | 4,0  | 8,3  | 13,4 | 17,4 | 8,0  | 13,5 | 21,6 | 4,6  | 7,8  | 18,8 | 22,9 |
| Haftfestigkeit         | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |
| Glanzgrad              | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |
| Homogenität            | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |
| Farbe                  | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f |
| Schicht                | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |

| Beispiel               | B 22    | B 23 | B 24 | B 25               | B 26 | B 27 | B 28 | B 29 | B 30 | B 31 | B 32 |
|------------------------|---------|------|------|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Temp. in °C            | 60      | 60   | 60   | 40                 | 40   | 40   | 40   | 50   | 50   | 50   | 50   |
| Zeit in min            | 2       | 5    | 10   | Durchlaufverfahren |      |      |      |      |      |      |      |
| Zeit in s              | Tauchen |      |      | 7,5                | 15   | 30   | 60   | 7,5  | 15   | 30   | 60   |
| SG in g/m <sup>2</sup> | 5,4     | 12,6 | 21,0 | 0,8                | 1,9  | 4,3  | 7,1  | 1,7  | 2,5  | 6,0  | 9,4  |
| Haftfestigkeit         | ++      | ++   | ++   | ++                 | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |
| Glanzgrad              | ++      | ++   | ++   | ++                 | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |
| Homogenität            | ++      | ++   | ++   | ++                 | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |
| Farbe                  | Cu-f    | Cu-f | Cu-f | Cu-f               | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f |
| Schicht                | ++      | ++   | ++   | ++                 | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |

| Beispiel               | B 33 | B 34 | B 35 | B 36 |
|------------------------|------|------|------|------|
| Temp. in °C            | 60   | 60   | 60   | 60   |
| Zeit in s              | 7,5  | 15   | 30   | 60   |
| SG in g/m <sup>2</sup> | 2,3  | 2,7  | 6,6  | 11,6 |
| Haftfestigkeit         | ++   | ++   | ++   | ++   |
| Glanzgrad              | ++   | ++   | ++   | ++   |

|             |      |      |      |      |
|-------------|------|------|------|------|
| Homogenität | ++   | ++   | ++   | ++   |
| Farbe       | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f |
| Schicht     | ++   | ++   | ++   | ++   |

Tabelle 3: Verkupferungsverhalten je nach Temperatur, Zeit und gelöstem  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt bei einem Bad auf Basis von Beispiel 10 und Eigenschaften der verkupferten Drähte. SG = Schichtgewicht der Kupferauflage. Beispiele 41 - 55 zum Tauchen und  
5 Beispiele 56 - 67 zum Durchlaufverfahren.

| Beispiel                | B 41                            | B 42 | B 43 | B 44 | B 45 | B 46 | B 47 | B 48 | B 49 |
|-------------------------|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Temp. in °C             | 30 °C - Simulation des Tauchens |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Zeit in min             | 2                               | 5    | 10   | 2    | 5    | 10   | 2    | 5    | 10   |
| SG in g/m <sup>2</sup>  | 3,2                             | 9,4  | 15,1 | 3,8  | 11,2 | 18,7 | 5,4  | 10,2 | 17,1 |
| Fe <sup>2+</sup> in g/L | 0                               | 0    | 0    | 2    | 2    | 2    | 5    | 5    | 5    |
| Haftfestigkeit          | ++                              | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |
| Glanzgrad               | ++                              | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |
| Homogenität             | ++                              | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |
| Farbe                   | Cu-f                            | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f |
| Schicht                 | ++                              | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |

[illegible]

|             |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Homogenität | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |
| Farbe       | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f |
| Schicht     | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |

| Beispiel                | B 59                                       | B 60 | B 61 | B 62 | B 63 | B 64 | B 65 | B 66 | B 67 |
|-------------------------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Temp. in °C             | 50 °C - Simulation des Durchlaufverfahrens |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Zeit in s               | 60   | 7,5  | 15   | 30   | 60   | 7,5  | 15   | 30   | 60   |
| SG in g/m <sup>2</sup>  | 9,4  | 1,5  | 2,1  | 2,6  | 6,7  | 1,6  | 2,1  | 3,1  | 4,8  |
| Fe <sup>2+</sup> in g/L | 0  | 10   | 10   | 10   | 10   | 20   | 20   | 20   | 20   |
| Haftfestigkeit          | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |
| Glanzgrad               | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |
| Homogenität             | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |
| Farbe                   | Cu-f                                       | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f | Cu-f |
| Schicht                 | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |

Die Haftfestigkeit wurde bei allen Versuchen durch kräftiges Abwischen der verkupferten Drähte mit einem feuchten Leinentuch getestet. Hierbei wurden bei den

5 erfindungsgemäßen Beispielen keine signifikanten Haftfestigkeitsunterschiede gefunden. Alle erfindungsgemäßen Verkupferungen waren durchweg gut. Aber auch bei der Variation der Zusammensetzungen bzw. der Behandlungsbedingungen ist bei besonders hohen Temperaturen und besonders langen Verkupferungszeiten keine Verschlechterung der Haftfestigkeit aufgetreten, wie sie teilweise bei konventionellen

10 Verkupferungsbädern unter diesen Arbeitsbedingungen auftritt. Bei der Temperatur von 30 °C und beim Tauchen bis 4 Minuten ist der Glanzgrad geringfügig weniger gut als bei den übrigen getauchten Proben. Analoges gilt auch für die Simulation der Durchlaufanlagen. Der Glanzgrad steigt grundsätzlich ein wenig mit der Temperatur und auch ein wenig mit der Tauchzeit bzw. Durchlaufzeit an, aber die Homogenität

15 kann bei besonders hohen Temperaturen und besonders langen Verkupferungszeiten u.U. z.B. durch winzige schwarze Punkte leicht beeinträchtigt

werden. Ansonsten war die Homogenität aller erfindungsgemäßen Proben mindestens gleich gut, wenn nicht sogar teilweise gleichmäßiger als bei der konventionellen stromlosen Verkupferung. Alle Proben zeigten in gleicher Weise die typische Kupferfärbung. Es wurde immer eine geschlossene, glatte, hochwertige  
5 Kupferschicht erzeugt.

Bei den erfindungsgemäßen Versuchen zur Kupferabscheidung in Abhängigkeit vom Eisengehalt zeigte sich bei allen Proben eine gleichmäßig hohe Qualität bezüglich Haftfestigkeit, Homogenität, Kupferauflage und Abscheidungsqualität. Nur der Glanzgrad der Proben hat teilweise bei Eisengehalten ab 20 g/L insbesondere bei  
10 längeren Verkupferungszeiten ein wenig nachgelassen. Der Glanzgrad war bei den Proben, die einerseits im Tauchen, andererseits im Durchlaufverfahren mit 90 bzw. 110 g/L im Bad gelöstem  $\text{Fe}^{2+}$  verkupfert worden waren, merklich geringer, aber immer noch ausreichend, obwohl die Verkupferung ansonsten vom Badverhalten und von den weiteren Eigenschaften einwandfrei war. Der Glanzgrad ist bei der  
15 Verkupferung von Drähten deswegen nicht von so hoher Bedeutung, weil die Drähte immer noch nach dem Verkupfern gezogen werden und weil die Verkupferungsschicht dadurch im Glanzgrad immer noch verbessert wird.

### Patentansprüche

1. Wässriges, gefrier- und auftaustabiles Konzentrat enthaltend mindestens eine wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Kupferverbindung und ggf. auch eine wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Zinnverbindung zur Verwendung im verdünnten Zustand als Bad zum stromlosen Verkupfern oder Verbronzen von Gegenständen, insbesondere von metallischen Gegenständen wie z.B. Eisen- oder Stahldrähten, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine komplexierte wasserlösliche bzw. wasserdispergierte Kupferverbindung enthält.
2. Wässriges Konzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 40 Gew.-% der enthaltenen Kupferverbindungen komplexiert sind.
3. Wässriges Konzentrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Kupferverbindung zumindest teilweise mit einem Komplexbildner auf Basis von mindestens einer komplexierend wirkenden Mono-, Di-, Tri- oder/und Polyhydroxycarbonsäure oder/und mindestens einem von deren Derivaten komplexiert ist.
4. Wässriges Konzentrat nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es bis mindestens - 8 °C gefrier- und auftaustabil ist.
5. Wässriges Konzentrat nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Kupfergehalt im Bereich von 3 bis 200 g/L Cu aufweist.
6. Wässriges Konzentrat nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es auf einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 11 eingestellt ist.

7. Wässriges Konzentrat nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Kupferverbindung zumindest teilweise mit einem Komplexierungsmittel auf Basis von mindestens einer Mono-, Di-, Tri- oder/und Polyhydroxycarbonsäure, Phosphonsäure, Diphosphonsäure oder/und mindestens einem von deren Derivaten komplexiert ist.
8. Wässriges Bad enthaltend mindestens eine wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Kupferverbindung und ggf. auch eine wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Zinnverbindung zum stromlosen Verkupfern oder Verbronzen von Gegenständen, insbesondere von metallischen Gegenständen wie z.B. eisenhaltigen Drähten, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine komplexierte Kupferverbindung und mindestens einen Glanzbildner enthält und daß es auf einen pH-Wert kleiner als 2,5 eingestellt ist.
9. Wässriges Bad nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 40 Gew.-% der enthaltenen Kupferverbindungen komplexiert sind.
10. Wässriges Bad nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Kupfergehalt im Bereich von 0,05 bis 120 g/L aufweist.
11. Wässriges Bad nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Eisengehalt des Bades bis zu mindestens 90 oder sogar bis zu mindestens 110 g/L  $\text{Fe}^{2+}$  beträgt.
12. Wässriges Bad nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Kupferverbindung eine ist, die zumindest teilweise mit einem Komplexbildner auf Basis von mindestens einer komplexierend wirkenden Mono-, Di-, Tri- oder/und Polyhydroxycarbonsäure, Phosphonsäure, Diphosphonsäure oder/und mindestens einem von deren Derivaten komplexiert ist.



13. Wässriges Bad nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Gehalt an reagiertem bzw. nicht reagiertem Komplexbildner im Bereich von 0,1 bis 400 g/L aufweist, berechnet als nicht reagierter Komplexbildner.
- 5 14. Wässriges Bad nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Gehalt von mindestens einem Glanzbildner aufweist, insbesondere einen Glanzbildner mit einem Gehalt an Amid, Amin, Imid, Imin, polymerem Aminoalkohol, Polyamid, Polyamin, Polyimid, Polyimidazolin oder/und Polyimin.
- 10 15. Wässriges Bad nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Gehalt an mindestens einem Glanzbildner im Bereich von 0,05 bis 20 g/L aufweist.
- 15 16. Wässriges Bad nach einem der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Gehalt von mindestens einem Beizmittel aufweist, insbesondere mindestens ein Halogenid eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls oder/und von Ammonium oder/und mindestens eine Säure, insbesondere mindestens eine Mineralsäure.
17. Wässriges Bad nach einem der Ansprüche 8 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es auf einen pH-Wert im Bereich kleiner 2,5 eingestellt ist.
- 20 18. Wässriges Bad nach einem der Ansprüche 8 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen schmierenden Zusatzstoff enthält, der wasserlöslich oder/und wasserdispersierbar ist, oder/und beim Verkupfern oder Verbronzen mindestens einen schmierenden Zusatzstoff auszuscheiden gestattet.
- 25 19. Wässriges Bad nach einem der Ansprüche 8 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es bis mindestens - 8 °C gefrier- und auftaustabil ist.

20. Verfahren zum stromlosen Verkupfern oder Verbronzen eines Gegenstandes, insbesondere eines metallischen Gegenstandes, vor allem eines Gegenstandes aus einem Eisenwerkstoff, vor allem eines Eisendrahtes oder Stahldrahtes oder eines Draht enthaltenden Aggregates wie z.B. eines Drahtgeflechtes, mit einem wässrigen Bad nach einem der Ansprüche 8 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß ein Konzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 7 durch Zusetzen von Wasser und bei Bedarf von jeweils mindestens einer Säure, einem Salz, einem Glanzbildner, einem Beizmittel oder/und einem weiteren Additiv in das einsatzbereite wässrige Bad zum Verkupfern oder Verbronzen verdünnt und umgestaltet wird.
21. Verfahren zum stromlosen Verkupfern oder Verbronzen eines Gegenstandes nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Bades auf Werte um oder unter 1,0 eingestellt und in diesem Wertebereich gehalten wird.
22. Verfahren zum stromlosen Verkupfern oder Verbronzen eines Gegenstandes nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß der zu metallisierende Gegenstand beim Tauchen über eine Zeit von 0,1 bis 8 Minuten und beim Durchlaufmetallisieren über eine Zeit von 0,1 bis 30 Sekunden mit der Badflüssigkeit in Kontakt gebracht wird.
23. Verfahren zum stromlosen Verkupfern oder Verbronzen eines Gegenstandes nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Badtemperatur im Bereich von 5 bis 80 °C metallisiert wird.
24. Verfahren zum stromlosen Verkupfern oder Verbronzen eines Gegenstandes nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß eine Beschichtung mit einem Kupfergehalt von 0,1 bis 40 g/m<sup>2</sup> aufgebracht wird.
25. Verfahren zum stromlosen Verkupfern oder Verbronzen eines Gegenstandes nach einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß noch bei

einem Eisengehalt des Bades von bis zu 90 oder sogar von bis zu 110 g/L  $\text{Fe}^{2+}$  metallisiert wird.

26. Verfahren zum stromlosen Verkupfern oder Verbronzen eines Gegenstandes nach einem der Ansprüche 20 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß der zu  
5 metallisierende metallische Gegenstand vor der Kontaktierung mit dem Badlösung erst in einem stromlosen oder/und elektrolytischen Verfahren alkalisch gereinigt oder/und sauer gebeizt wird und ggf. danach noch mit Wasser gespült wird.

27. Verfahren zum stromlosen Verkupfern oder Verbronzen eines Gegenstandes  
10 nach einem der Ansprüche 20 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß der metallisierte Gegenstand anschließend gespült, ggf. getrocknet, ggf. mit einem Passivierungsmittel behandelt und ggf. erneut gespült wird, ggf. geglüht und bei Drähten ggf. noch mindestens einmal gezogen wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/03427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C23C18/38 C23C18/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X          | US 4 954 369 A (GOTSMANN GUENTHER ET AL)<br>4 September 1990 (1990-09-04)<br>the whole document   | 1-27                  |
| X          | DE 199 18 833 A (ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH)<br>26 October 2000 (2000-10-26)<br>page 4, line 1,2<br>page 5, line 8-14<br>page 6, line 1-14,35-42      | 1-27                  |
| X          | WO 92 17624 A (SCHERING AG)<br>15 October 1992 (1992-10-15)<br>page 4, paragraph 2<br>page 7; example 4<br>page 8; example 7<br>page 5, paragraph 5 | 1-27                  |
|            | -/--  |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 July 2003

Date of mailing of the international search report

23/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Joffreau, P-0

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/03427

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                 | Relevant to claim No. |
| X  | GB 1 425 298 A (PHILIPS ELECTRONIC ASSOCIATED) 18 February 1976 (1976-02-18)<br>the whole document | 1-27                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03427

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date  |
|---|---|---------------------|---|--|
| US 4954369                                | A | 04-09-1990          | DE 3806306 A1<br>DE 58900289 D1<br>EP 0331000 A1<br>JP 1255674 A  | 07-09-1989<br>24-10-1991<br>06-09-1989<br>12-10-1989   |
| DE 19918833                               | A | 26-10-2000          | DE 19918833 A1  | 26-10-2000   |
| WO 9217624                                | A | 15-10-1992          | DE 4111558 C1<br>DE 4111559 C1<br>WO 9217624 A1   | 09-01-1992<br>30-04-1992<br>15-10-1992   |
| GB 1425298                                | A | 18-02-1976          | NL 7304650 A<br>AT 326970 B<br>AT 266674 A<br>BE 813195 A1<br>CA 1021103 A1<br>CH 606473 A5<br>DE 2414650 A1<br>FR 2224555 A1<br>IT 1010903 B<br>JP 953904 C<br>JP 49129638 A<br>JP 53034102 B<br>SE 392737 B | 08-10-1974<br>12-01-1976<br>15-03-1975<br>02-10-1974<br>22-11-1977<br>31-10-1978<br>17-10-1974<br>31-10-1974<br>20-01-1977<br>31-05-1979<br>12-12-1974<br>19-09-1978<br>18-04-1977 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03427

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C23C18/38 C23C18/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | US 4 954 369 A (GOTSMANN GUENTHER ET AL)<br>4. September 1990 (1990-09-04)<br>das ganze Dokument   | 1-27               |
| X          | DE 199 18 833 A (ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH)<br>26. Oktober 2000 (2000-10-26)<br>Seite 4, Zeile 1,2<br>Seite 5, Zeile 8-14<br>Seite 6, Zeile 1-14, 35-42 | 1-27               |
| X          | WO 92 17624 A (SCHERING AG)<br>15. Oktober 1992 (1992-10-15)<br>Seite 4, Absatz 2<br>Seite 7; Beispiel 4<br>Seite 8; Beispiel 7<br>Seite 5, Absatz 5   | 1-27               |
|            | ---<br>-/-   |                    |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Juli 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Joffreau, P-0

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03427

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | GB 1 425 298 A (PHILIPS ELECTRONIC ASSOCIATED) 18. Februar 1976 (1976-02-18)<br>das ganze Dokument | 1-27               |



# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03427

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 4954369   | A | 04-09-1990                    | DE 3806306 A1                     | 07-09-1989                    |
|  |   |                               | DE 58900289 D1                    | 24-10-1991                    |
|  |   |                               | EP 0331000 A1                     | 06-09-1989                    |
|  |   |                               | JP 1255674 A                      | 12-10-1989                    |
| DE 19918833  | A | 26-10-2000                    | DE 19918833 A1                    | 26-10-2000                    |
| WO 9217624   | A | 15-10-1992                    | DE 4111558 C1                     | 09-01-1992                    |
|  |   |                               | DE 4111559 C1                     | 30-04-1992                    |
|  |   |                               | WO 9217624 A1                     | 15-10-1992                    |
| GB 1425298   | A | 18-02-1976                    | NL 7304650 A                      | 08-10-1974                    |
|  |   |                               | AT 326970 B                       | 12-01-1976                    |
|  |   |                               | AT 266674 A                       | 15-03-1975                    |
|  |   |                               | BE 813195 A1                      | 02-10-1974                    |
|  |   |                               | CA 1021103 A1                     | 22-11-1977                    |
|  |   |                               | CH 606473 A5                      | 31-10-1978                    |
|  |   |                               | DE 2414650 A1                     | 17-10-1974                    |
|  |   |                               | FR 2224555 A1                     | 31-10-1974                    |
|  |   |                               | IT 1010903 B                      | 20-01-1977                    |
|  |   |                               | JP 953904 C                       | 31-05-1979                    |
|  |   |                               | JP 49129638 A                     | 12-12-1974                    |
|  |   |                               | JP 53034102 B                     | 19-09-1978                    |
|  |   |                               | SE 392737 B                       | 18-04-1977                    |